

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1-1 on ss 1 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Prepn. of high density extrudate with washing and cleaning action - by extruding pre-mix contg. component affecting viscosity and dilating component, esp. zeolite, limiting value of specific work on raising throughput

Patent Number : DE4235646

International patents classification : C11D-001/12 C11D-017/06 C11D-011/00

• Abstract :

DE4235646 A Prepn. of high density extrudates with washing and cleaning action, where a uniform, solid, free-flowing pre-mix is extruded at at least 25 bars, to a thread and the thread is cut to the pre-determined granulate size, comprises a pre-mix containing a self-regulating system of (a) components acting on the structural viscosity and (b) dilating components esp. zeolite, active under the processing conditions. The effect is that the value of the specific work does not increase appreciably on raising the throughput.

ADVANTAGE - The granulate is a stable, free-flowing washing and cleaning concentrate contg. about 45 wt. % of anionic and nonionic tensides. Peroxy bleaches, e.g. perborates, can be incorporated in the extrudate.

• Publication data :

Patent Family : DE4235646 A1 19940428 DW1994-18 C11D-001/12 7p * AP: 1992DE-4235646 19921022
WO9409111 A1 19940428 DW1994-18 C11D-017/06 Ger 24p
AP: 1993WO-EP02836 19931014
EP-665879 A1 19950809 DW1995-36 C11D-017/06 Ger FD:
Based on WO9409111 AP: 1993EP-0923465 19931014; 1993WO-EP02836 19931014
JP08502312 W 19960312 DW1996-44 C11D-017/06 21p FD:
Based on WO9409111 AP: 1993WO-EP02836 19931014; 1994JP-0509634 19931014
EP-665879 B1 19970115 DW1997-08 C11D-017/06 Ger 11p FD:
Based on WO9409111 AP: 1993EP-0923465 19931014; 1993WO-EP02836 19931014 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE
DE59305176 G 19970227 DW1997-14 C11D-017/06 FD: Based
on EP-665879; Based on WO9409111 AP: 1993DE-5005176
19931014; 1993EP-0923465 19931014; 1993WO-EP02836
19931014
ES2096336 T3 19970301 DW1997-16 C11D-017/06 FD: Based
on EP-665879 AP: 1993EP-0923465 19931014
Priority n° : 1992DE-4235646 19921022
Covered countries : 11
Publications count : 7
Cited patents : EP-328880; US3824189; WO9102047

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : ARTIGA GR; JACOBS J; KUEHNE N; LARSON B;
PAWELCZYK H; SCHNEPP K; SEITER W; ARTIGA
GONZALEZ R

• Accession codes :

Accession N° : 1994-145181 [18]
Sec. Acc. n° CPI : C1994-066424

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A A12-
W12B D11-A01 D11-A03A D11-B01A
D11-B11 E31-P02B
Derwent Classes : A97 D25 E19

• Update codes :

Basic update code :1994-18
Equiv. update code :1994-18; 1995-36

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 17/06, 11/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/09111 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02836 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93)	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 42 35 646.6 22. Oktober 1992 (22.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-42349 Wuppertal (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Zum Eichhof 12, D-41812 Erkelenz (DE). PAWELCZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-40229 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstrasse 63, D-42781 Haan (DE). SCHNEPP, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres [DE/DE]; Am Nettesfeld 30, D-40589 Düsseldorf (DE).	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING EXTRUDATES USED AS DETERGENTS OR CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASCH- ODER REINIGUNGSAKTIVER EXTRUDATE (57) Abstract <p>High-density extrudates are produced under pressure, with a homogenous solid premix being pressed into a strand at these pressures and, following extrusion, the strand being cut up by a cutter to the predetermined granulate size, but with no essential increase in the pressure and thus in the specific work as the throughput is increased. This is accomplished by using in the extrusion premix a self-regulating system consisting of preparation constituents having intrinsically viscous effects and preparation constituents having dilatant effects. Since, in macroscopic terms, there is no change in the pressure in the compound sufficient to effect an essential change in the specific work, the extrusion throughput can be increased in a given system with approximately the same temperature or in the same temperature range as before the increase in throughput (approximate constancy of temperature). As a result, temperature-sensitive constituents, for example peroxy bleaching agents, can also be extruded despite the increase in throughput.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Es sollten Extrudate mit hoher Dichte unter Druck hergestellt werden, wobei ein homogenes festes Vorgemisch bei diesen Drucken strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird, wobei jedoch der Druck und somit die spezifische Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigen sollten. Dies wird dadurch erreicht, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch ein selbst-regulierendes System aus unter den Verfahrensbedingungen strukturviskos wirkenden Rezepturbestandteilen und dilatant wirkenden Rezepturbestandteilen eingesetzt wird. Da makroskopisch gesehen dadurch keine Änderung des Druckes in dem Maße auftritt, daß eine wesentliche Änderung der spezifischen Arbeit bewirkt wird, wird auch die Extrusion in einem gegebenen System bei der Erhöhung des Durchsatzes angenähert mit derselben Temperatur bzw. in demselben Temperaturbereich wie vor der Erhöhung des Durchsatzes ermöglicht (angenäherte Temperaturkonstanz). Dadurch können trotz Erhöhung des Durchsatzes auch temperaturempfindliche Bestandteile, beispielsweise Peroxy-Bleichmittel, extrudiert werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, das einen hohen Durchsatz erlaubt, die durch Anwendung des Verfahrens gewonnenen Granulate sowie diese enthaltende, lagerstabile und rieselfähige Wasch- oder Reinigungsmittelkonzentrate.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten mit hoher Dichte bekannt, wobei ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird. Das homogene feste und rieselfähige Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das feste und rieselfähige Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die vorzugsweise in flüssiger, pastenförmiger oder gelartiger Zubereitungsform eingesetzt werden. Nach dem Austritt aus der Lochform wirken auf das System keine Scherkräfte mehr ein und die Viskosität des Systems verringert sich dadurch derart, daß der extrudierte Strang auf vorherbestimmbare Extrudatdimensionen geschnitten werden kann. Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/13678 ist beispielsweise ein Extruder bekannt, der zur Durchführung dieses Verfahrens verwendet werden kann.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren extrudierten Wasch- oder Reinigungsmittelgranulate können hohe Anteile an Tensiden, beispielsweise bis 35 Gew.-%, enthalten und weisen sehr gute sowohl anwendungstechnische als auch verbraucherfreundliche Eigenschaften auf.

Ein strukturviskoses Verhalten wirkt sich durch die Erniedrigung der Plastizität bei steigendem Schergefälle aus. Das entgegengesetzte Verhalten wird Dilatanz genannt. Liegen nur strukturviskos wirkende Bestandteile in einem Vorgemisch vor, dann kann es geschehen, daß das Vorgemisch unter einem starken Schergefälle so stark erweicht, ja nahezu flüssig wird, daß

...

- 2 -

es nach dem Austritt aus den Lochformen nicht mehr schneidfähig ist. Insbesondere gilt dies auch für Mischungen, die hohe Mengen an Tensiden, beispielsweise Niotenside oder Aniontensidpasten, enthalten. Die nach WO-A-91/02047 hergestellten Extrudate enthalten daher vorzugsweise nicht nur strukturviskos wirkende Bestandteile, sondern auch dilatant wirkende Bestandteile, welche bei steigendem Schergefälle eine steigende Plastizität aufweisen.

Eine Erhöhung des Durchsatzes durch den Extruder bewirkt für sich gesehen zunächst eine Erhöhung des Drucks. Vorgemische, die lediglich strukturviskos wirkende Bestandteile enthalten, erweichen unter diesen Bedingungen. Gleichzeitig bedeutet aber ein erhöhter Durchsatz auch einen erhöhten Energieeintrag in das System (die Leistung der Werkzeuge muß gesteigert werden). Eine Erhöhung des Durchsatzes einer gegebenen Rezeptur in einem gegebenen Extrudersystem bedeutet außerdem eine Erhöhung des Schergefalles und bewirkt somit bei strukturviskosen Bestandteilen die beschriebene Abnahme der Plastizität und bei dilatant wirkenden Bestandteilen eine Zunahme der Plastizität. Da jedoch zwischen dem Schergefälle und der Plastizität keine linear proportionale Verknüpfung besteht, kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Plastizitätsabnahme, bewirkt durch die strukturviskosen Bestandteile, durch die Plastizitätszunahme, bewirkt durch die dilatant wirkenden Bestandteile, vollständig kompensiert wird. Überwiegt dabei die Plastizitätsabnahme, so ist die Schneidfähigkeit der Stränge nach dem Austritt aus der Lochform nicht mehr gewährleistet. Überwiegen jedoch die dilatanten Eigenschaften, so ist ein Verpressen durch die Lochplatten nur erschwert möglich. Es erfolgt eine starke Druckzunahme, die eine Steigerung der spezifischen Arbeit zur Folge hat.

Der Wert der spezifischen Arbeit sollte jedoch aus Gründen der Energieeinsparung, der Anlagen- und Antriebsgröße der Systeme sowie der Materialbeanspruchung möglichst gering sein. Im Hinblick darauf ist sogar eine begrenzte Erniedrigung der Plastizität mit steigendem Schergefälle für ein gegebenes System erwünscht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten zu entwickeln, wobei der Druck (als meßbarer Parameter) und

...

- 3 -

somit die spezifische Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigen. Gleichzeitig bestand eine weitere Aufgabe der Erfindung darin, daß der Druck und somit die spezifische Arbeit in einem gegebenen System bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht nur nicht wesentlich ansteigen, sondern auch nicht wesentlich abfallen sollte. Damit sollte auch bei unterschiedlichen Durchsätzen ein gleichbleibendes Schneidverhalten des plastifizierten Stranges gewährleistet werden. Dabei sollten die nach dem Verfahren erhaltenen Extrudate auch den Rezepturanforderungen der modernen Wasch- oder Reinigungsmittel genügen. Es sollte somit ermöglicht werden, Extrudate mit einem Gehalt bis etwa 45 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden herzustellen. Ebenso sollte es auch möglich sein, Peroxy-Bleichmittel, beispielsweise Perborat, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in die Extrudate einzuarbeiten.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, wobei ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Extrudatdimension zugeschnitten wird und in dem zu extrudierenden Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus unter den Verfahrensbedingungen strukturoviskos wirkenden Rezepturbestandteilen und dilatant wirkenden Rezepturbestandteilen eingesetzt wird, wodurch bewirkt wird, daß der Wert der spezifischen Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigt.

Aus den obengenannten Gründen sollte die für die Extrusion erforderliche spezifische Arbeit möglichst gering sein. Daher stellt ein Wert von maximal 120 kJ/kg eine bevorzugte Obergrenze für die spezifische Arbeit dar. Der Wert der spezifischen Arbeit soll bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigen; dies bedeutet, daß der Wert der spezifischen Arbeit in einem gegebenen System vorzugsweise nicht mehr als 10%, bezogen auf den Anfangswert, bei der Erhöhung des Durchsatzes um mindestens 10 % ansteigen soll. Es wird vorzugsweise angestrebt, daß der Druck und somit der Wert der spezifischen Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nahezu konstant bleiben soll bzw. nicht so stark abfallen soll, daß der plastifi-

...

- 4 -

zierte Strang zu stark erweicht, um schneidfähig zu sein. Für ein gegebenes System ist es daher bevorzugt, daß die Abweichung der spezifischen Arbeit bei Erhöhung des Durchsatzes in einem gegebenen System um mindestens 10 %, vorzugsweise um 10 bis 50 % und insbesondere bis 40 %, nicht mehr als $\pm 10\%$, vorzugsweise nicht mehr als $\pm 5\%$ und insbesondere nicht mehr als $\pm 3\%$, jeweils bezogen auf den Anfangswert, beträgt.

Es ist jedoch möglich, daß bei der Steigerung des Durchsatzes ein Übergang in ein anderes Extrudersystem, das beispielsweise anders arbeitende Werkzeuge aufweist, erforderlich ist. Dies kann - unabhängig von der Rezeptur - entweder einen Anstieg oder auch einen Abfall der spezifischen Arbeit bewirken, wobei die Größe der Veränderung nicht in Prozenten angegeben werden kann. Auch hier gilt, daß die spezifische Arbeit vorzugsweise nicht über einen Wert von 120 kJ/kg, insbesondere über 100 kJ/kg ansteigen sollte. Die untere Grenze der spezifischen Arbeit wird in Abhängigkeit dem des Extrudersystems wiederum von der Schneidfähigkeit des Stranges bestimmt.

Bevorzugte Durchsatzmengen sind Mengen im Bereich von 400 bis 10000 kg/h. Darunterliegende Mengen sind für die großtechnische Herstellung unrentabel. Insbesondere sind Durchsatzmengen von 600 bis 7000 kg/h bevorzugt.

Die Erfindung nutzt zwar in einem breiten Umfang die in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 veröffentlichte Lehre, geht jedoch sowohl von einer anderen Ausgangssituation als auch von einer erweiterten Aufgabenstellung aus.

Das Extrusionsverfahren gemäß WO-A-91/02047 ist so ausgelegt, daß weit variierebare Rezepturen aus festen und flüssigen Bestandteilen unter bestimmten Verfahrensbedingungen extrusionsfähig sind. Dabei sollen die Rezepturen unter dem Einfluß des hohen Druckes gerade so weit erweichen, daß sie nach dem Austritt aus den Lochformen spontan wieder so weit erhärten, daß sie schneidfähig sind. Ein besonders wesentliches Merkmal stellen daher die Plastifizier- und/oder Gleitmittel sowie die Auswahl und die Menge der eingesetzten Plastifizier- und/oder Gleitmittel dar, welche die Extrudierbarkeit sicherstellen.

...

- 5 -

Neu gegenüber der WO-A-91/02047 ist nun das Merkmal, daß zwingend dilatant wirkende Bestandteile in den Vorgemischen enthalten sind. Darüberhinaus wurde nun gefunden, daß nicht die strukturviskosen Plastizier- und/oder Gleitmittel, sondern die dilatant wirkenden Bestandteile den Fixpunkt für die zu extrudierende Mischung darstellen, um den herum die Rezeptur und insbesondere die strukturviskos wirksamen Bestandteile in einem breiten Rahmen und gezielt, das heißt jeweils den anwendungstechnischen Anforderungen entsprechend, variiert werden können.

Die meisten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Ein dilatantes Verhalten stellt eher die Ausnahme dar. Als dilatant wirksame Bestandteile werden vorzugsweise Zeolith, und/oder Sand, insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln Zeolith, eingesetzt, wohingegen besonders bevorzugte strukturviskose Bestandteile Tenside und/oder polymere Polycarboxylate sind. Der bevorzugt verwendete Zeolith ist ein feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Geeignete feste Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Sotridecanole.

Vorzugsweise wird das Extrusionsverfahren bei Drucken bis 260 bar, insbesondere zwischen 25 und 200 bar durchgeführt. Es hat sich mittlerweile in produktionstechnischen Versuchen gezeigt, daß der in den internationalen Anmeldungen WO-A-91/02047 und WO-A-93/02176 offenbarte untere Druck von mindestens 25 bar keine absolut feste Grenze darstellt, sondern in Abhängigkeit von der Art des Extruders und des Durchsatzes von beispielsweise etwa 7000 kg/h oder darüber auch unterschritten werden kann. Bei

...

- 6 -

derartig hohen Durchsätzen spielen offensichtlich apparatetechnische Parameter eine große Rolle, die bei kleineren Durchsätzen, beispielsweise zwischen 600 und 2000 kg/h nicht vorhersehbar waren. Es wurde nun gefunden, daß der Druck und damit die spezifische Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes in einem definierten System keine wesentlichen Veränderungen erfahren, wenn in das zu extrudierende Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus dilatant und strukturviskos wirkenden Bestandteilen eingesetzt wird. Zur Herstellung dieser selbstregulierenden Systeme wird dabei von der Art und der Menge der dilatant wirkenden Bestandteile ausgegangen. Dabei ist es bevorzugt, daß Zeolith, vorzugsweise Zeolith NaA gegebenenfalls in Kombination mit Zeolith NaX, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 15 bis 55 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 50 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz und bezogen auf die fertigen Granulate, eingesetzt wird. Der Anteil der strukturviskos wirkenden Bestandteile wird dann so eingestellt, daß die Differenz zwischen der mikroskopisch auftretenden Druckerhöhung (hervorgerufen durch die Erhöhung des Durchsatzes und das Verhalten der dilatant wirkenden Bestandteile) und der mikroskopisch auftretenden Druckerniedrigung (hervorgerufen durch die Erweichung der strukturviskos wirkenden Bestandteile) so gering ist bzw. nahezu null ist, so daß makroskopisch keine Änderung des Druckes in dem Maße auftritt, daß eine wesentliche Änderung der spezifischen Arbeit bewirkt würde.

Das selbstregulierende System bewirkt aber für ein gegebenes Rezeptursystem in einem gegebenen Extrudersystem nicht nur eine angenäherte Druckkonstanz, sondern ermöglicht in einem weiteren Aspekt der Erfindung aufgrund der annähernd konstanten spezifischen Arbeit auch eine angenäherte Temperaturkonstanz, da Extruder nur über eine geringe Wärmeaustauschfläche verfügen und die Verweilzeit des plastifizierten Vorgemisches im Extruder relativ kurz ist. Es ist jedoch bevorzugt, daß die Extrusion in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 70 °C, insbesondere zwischen 35 und 65 °C durchgeführt wird, wodurch eine Mitverarbeitbarkeit temperaturempfindlicher Bestandteile, beispielsweise von Peroxy-Bleichmitteln wie Perborat, sichergestellt ist.

...

- 7 -

Zur ausführlichen Beschreibung der weiteren geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten und bevorzugten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der WO-A-91/02047 verwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei den angegebenen Drucken verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, Fettsäuresalzen wie Calciumstearat, feinteiligen Kieselsäuren und Mischungen aus diesen, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Dabei können extrudierte

...

- 8 -

Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielsweise Perborat - Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzapudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind, und Fettsäuresalze wie Calciumstearat. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver, Zeolith und Kieselsäure oder Zeolith und Calciumstearat bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden und ein Schüttgewicht von vorzugsweise 600 bis 1200 g/l und insbesondere von 750 bis 1000 g/l aufweisen. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉-C₁₅-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung

...

- 9 -

oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Ebenso können auch Salze der Alkylsulfobernsteinsäure eingesetzt werden.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, das heißt aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die Aniontenside als Plastifizier-

...

- 10 -

und/oder Gleitmittel und/oder als festen Vorgemischbestandteil in Form eines sprühgetrockneten, granulierten oder extrudierten Compounds in das Verfahren einzubringen.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise flüssige ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jeoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, die durchschnittlich 2 bis 8 EO aufweisen, bevorzugt.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Das Gewichtsverhältnis Aniontensid zu ethoxylierten Fettalkoholen beträgt vorzugsweise 1 : 2 bis 6 : 1 und insbesondere 1 : 1,2 bis 6 : 1.

Als weitere nichtionische Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide geeignet. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu Ihrer Herstellung sei auf die Patentschriften US-A-1 985 424, US-A-2 016 962 und US-A-2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO-A-92/06984 verwiesen.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich

...

- 11 -

kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als weitere Builderbestandteile sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. Die kristallinen Schichtsilikate werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 2 bis 8 Gew.-% in das Verfahren eingebracht.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Insbesondere sind auch biologisch abbaubare Terpolymere bevorzugt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US-A-4,144,226 und US-A-4,146,495 beschrieben sind, sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden in fester Form oder in flüssiger

...

- 12 -

Form, d.h. in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in Form einer 30 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen sowie Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate oder Carbonate, insbesondere werden Alkalicarbonat, vor allem Natriumcarbonat, und amorphe Silikate eingesetzt. Die Alkalisierungsmittel werden vorzugsweise in fester Form in das Verfahren eingebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Alkalisierungsmittel wenigstens anteilsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. in Form einer Mischung aus festem Alkalicarbonat und einer Alkalisilikatlösung einzusetzen. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Bevorzugte Alkalisilikate weisen ein molares $M_2O:SiO_2$ -Verhältnis von 1:1,9 bis 1:4,5 und insbesondere von 1:2 bis 1:3,3 auf, wobei M für Natrium oder Kalium steht, und werden in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 12 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, eingesetzt werden.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxo-

...

- 13 -

phthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum

...

- 14 -

Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10⁻⁶ bis 10⁻³ Gew.-%, vorzugsweise um 10⁻⁵ Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeig-

...

- 15 -

net sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllensubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit der verdichteten Granulate verbessern. Derartige Bestandteile und das Einbringen dieser Bestandteile in das zu extrudierende Vorgemisch werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 und der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 03 031.5 beschrieben. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen, welche die Löslichkeit der Granulate verbessern, gehören insbesondere Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO, sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompaktierter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

...

- 16 -

Beispiele

Ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch, enthaltend Aniontenside (C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat und C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfat im Gewichtsverhältnis 2:1), C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO, Zeolith, Perboratmonohydrat, Natriumcarbonat, Sokalan(R)CP5 (Copolymeres der Acrylsäure und der Maleinsäure, Handelsprodukt der BASF), amorphes Natriumsilikat (Na₂O:SiO₂ 1:3,0) und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400, wurde in einem Doppelschneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer (Typ C120, mit gleichlaufenden Schnecken) bei Durchsatzmengen von 600 kg/h, 700 kg/h und 800 kg/h und einem Druck von 170 bar extrudiert. Dasselbe Vorgemisch wurde anschließend in einem Doppelschneckenextruder der Fa. Lihotzky (Typ 2000, mit gegenlaufenden Schnecken) bei einem Durchsatz von 2000 kg/h und einem Druck von 32 bar extrudiert. Die Temperatur der zu extrudierenden Mischung betrug vor dem Lochaustritt jeweils 60 bis 62 °C. Die entsprechenden Werte der spezifischen Arbeit können der Tabelle entnommen werden. Anschließend wurden die Extrudate in einer Wirbelschicht getrocknet. Es wurden Extrudate erhalten mit einem Gehalt von 23 Gew.-% Aniontensiden, 2,7 Gew.-% Nio- tensid, 19 Gew.-% Zeolith (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz), 18 Gew.-% Perboratmonohydrat, 12,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 6,0 Gew.-% Soka- lan(R)CP5, 2,2 Gew.-% amorphem Natriumsilikat, 2,2 Gew.-% Polyethylengly- kol und 11,0 Gew.-% Wasser. Der Rest bestand aus Salzen, die aus den Roh- stoffen stammten. Die Unterschiede der Werte der spezifischen Arbeit für Durchsätze zwischen 600 und 800 kg/h in demselben Extrudersystem lagen unter 1,5%, bezogen auf den Anfangswert bei 600 kg/h. Der relativ große Unterschied zu dem Wert der spezifischen Arbeit bei einem Durchsatz von 2000 kg/h entsteht durch den Übergang zu einem anderen Extrudersystem. Die Schüttgewichte der Produkte lagen zwischen 840 und 880 g/l.

Durchsatz in kg/h	Leistung in kW (kJ/s-1)	spezifische Arbeit in kJ/kg
600	14,49	86,94
700	17,07	87,80
800	19,08	85,86
2000	39,75	71,55

...

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Extrudate mit hoher Dichte, wobei ein homogenes festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch ein selbstregulierendes System aus unter den Verfahrensbedingungen strukturviskos wirkenden Rezepturbestandteilen und dilatant wirkenden Rezepturbestandteilen eingesetzt wird, welches bewirkt, daß der Wert der spezifischen Arbeit bei der Erhöhung des Durchsatzes nicht wesentlich ansteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert der spezifischen Arbeit maximal 120 kJ/kg beträgt und die Abweichung der spezifischen Arbeit bei Erhöhung des Durchsatzes um mindestens 10 %, vorzugsweise um 10 bis 50 % und insbesondere bis 40 %, in einem gegebenen System nicht mehr als $\pm 10\%$, vorzugsweise nicht mehr als $\pm 5\%$ und insbesondere nicht mehr als $\pm 3\%$, jeweils bezogen auf den Anfangswert, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert der spezifischen Arbeit nicht über 100 kJ/kg hinausgeht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchsatz 400 bis 10000 kg/h, vorzugsweise von 600 bis 7000 kg/h beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Extrusionsverfahren bei Drucken bis 260 bar, vorzugsweise zwischen 25 und 200 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch als dilatant wirkende Bestandteile Zeolith und/oder Sand, insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln Zeolith NaA eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolith in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 15 bis 55 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 50 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz und bezogen auf die fertigen Granulate, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion in einem Temperaturbereich zwischen 30 und 70 °C, vorzugsweise zwischen 35 und 65 °C, durchgeführt wird.
9. Extrudat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Tenside, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Peroxy-Bleichmittel und 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 55 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, Zeolith enthält.
10. Extrudat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid : ethoxyliertem Fettalkohol 1:2 bis 6:1 und insbesondere 1:1,2 bis 6:1 beträgt, und gegebenenfalls weitere nichtionische Tenside vom Typ der Polyhydroxyfettsäureamide und/oder der Alkylglykoside enthält.
11. Extrudat nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es die Löslichkeit der verdichteten Granulate verbessernde Bestandteile, vorzugsweise Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, insbesondere Talgfettalkohol mit 30 EO oder Talgfettalkohol mit 40 EO, und/oder Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.
12. Extrudat nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 600 bis 1200 g/l, vorzugsweise von 750 bis 1000 g/l aufweist.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D17/06 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 02047 (HENKEL) 21 February 1991 cited in the application see claims; examples; table 1 ---	1-9, 11, 12
A	US,A,3 824 189 (G. BORELLO) 16 July 1974 see claims; example 1 ---	1, 6, 8, 9, 12
A	EP,A,0 328 880 (COLGATE-PALMOLIVE) 23 August 1989 see claims 5-15; examples -----	1, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1994

Date of mailing of the international search report

10.02.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A- 3926253	14-02-91
		DE-A- 4010533	10-10-91
		EP-A- 0486592	27-05-92
		JP-T- 5500076	14-01-93
		WO-A- 9115567	17-10-91
		EP-A- 0523099	20-01-93

US-A-3824189	16-07-74	NONE	

EP-A-0328880	23-08-89	US-A- 4933100	12-06-90
		AU-B- 630596	05-11-92
		AU-A- 2859689	20-07-89
		US-A- 5034147	23-07-91

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C11D17/06 C11D11/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C11D.

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 02047 (HENKEL) 21. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1 ---	1-9, 11, 12
A	US,A,3 824 189 (G. BORELLO) 16. Juli 1974 siehe Ansprüche; Beispiel 1 ---	1, 6, 8, 9, 12
A	EP,A,0 328 880 (COLGATE-PALMOLIVE) 23. August 1989 siehe Ansprüche 5-15; Beispiele -----	1, 12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10. 02. 94

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		EP-A-	0486592	27-05-92
		JP-T-	5500076	14-01-93
		WO-A-	9115567	17-10-91
		EP-A-	0523099	20-01-93

US-A-3824189	16-07-74	KEINE		

EP-A-0328880	23-08-89	US-A-	4933100	12-06-90
		AU-B-	630596	05-11-92
		AU-A-	2859689	20-07-89
		US-A-	5034147	23-07-91

~~A process for the production of washing- or cleaning-~~
active extrudates

This invention relates to a process for the production of washing- or cleaning-active high-density extrudates which provides for a high throughput, to the granules obtained by application of the process and to
5 storable, free-flowing detergent or cleaning concentrates containing the granules.

International patent application WO-A-91/02047 describes a process for the production of high-density extrudates in which a homogeneous, solid and free-flowing
10 compound is extruded under pressure and, after leaving the extrusion die, the strand obtained is cut by means of a cutting unit to form granules of a predetermined size. The homogeneous, solid and free-flowing compound contains a plasticizer and/or lubricant which ensures that the
15 solid, free-flowing compound softens to a plastic state and can be extruded under the pressure or the specific energy applied. Preferred plasticizers and/or lubricants are surfactants and/or polymers which are preferably used in liquid, paste-like or gel-like form. After the strand
20 has left the extrusion die, no more shear forces act on the system so that the viscosity of the system is reduced to such an extent that the extruded strand can be cut to pre-determinable extrudate dimensions. An extruder which may be used to carry out this process is known, for ex-
25 ample, from International patent application WO-A-91/13678.

The extruded detergent or cleaning granules obtainable by this process may have high percentage contents of surfactants, for example up to 35% by weight,
30 and show very good performance properties and user-friendly properties.

Pseudoplastic behavior is reflected in a reduction in plasticity with increasing shear rate. The opposite behavior is known as dilatance. If only pseudoplastic constituents are present in a compound, it can happen
5 that the compound softens at high shear rates to such an extent that it can no longer be cut after leaving the extrusion die. The compound may even become liquid under such conditions. This applies in particular to mixtures containing large quantities of surfactants, for example
10 nonionic surfactants or anionic surfactant pastes. Accordingly, the extrudates produced in accordance with WO-A-91/02047 preferably contain not only pseudoplastic constituents, but also dilatant constituents which show increasing plasticity at increasing shear rates.

15 Any increase in the throughput through the extruder - considered in isolation - initially produces an increase in pressure. Compounds containing only pseudoplastic constituents soften under these conditions. At the same time, however, an increased throughput also
20 means an increase in the energy introduced into the system (the performance of the tools has to be increased). In addition, an increase in the throughput of a given formulation in a given extruder system also means an increase in the shear rate and, accordingly, produces the
25 described reduction in plasticity in the case of pseudoplastic constituents and an increase in plasticity in the case of dilatant constituents. However, since there is no linearly proportional relationship between the shear rate and plasticity, it cannot be assumed that the
30 reduction in plasticity produced by the pseudoplastic constituents is completely compensated by the increase in plasticity brought about by the dilatant constituents. If the reduction in plasticity predominates, the cuttability of the strands after leaving the extrusion die
35 is no longer guaranteed. However, if the dilatant

properties predominate, extrusion through the extrusion dies is only possible with difficulty. There is a marked increase in pressure which results in an increase in the specific energy.

5 However, the specific energy value should be as low as possible in order to save energy, to reduce the equipment and drive dimensions of the systems and to reduce wear and tear. With this in mind, it may even be desirable to limit the reduction in plasticity with increasing
10 shear rate for a given system.

 The problem addressed by the present invention was to provide a process for the production of extrudates in which there would be no significant increase in pressure (as a measurable parameter) and, hence, in the specific
15 energy in the event of an increase in throughput. At the same time, another problem addressed by the present invention was to ensure that the pressure and hence the specific energy in a given system not only would not increase significantly in the event of an increase in
20 throughput, they would not be significantly reduced either. This would guarantee consistent cutting behavior of the plasticized strand, even at different throughputs. The extrudates obtained by the process according to the invention would also meet the formulation requirements
25 which modern detergents or cleaning compositions are expected to satisfy. Accordingly, it would be possible to produce extrudates containing up to 45% by weight of anionic and nonionic surfactants. It would also be possible to incorporate peroxy bleaching agents, for
30 example perborate, in the extrudates by the process according to the invention.

 In a first embodiment, therefore, the present invention relates to a process for the production of washing- or cleaning-active high-density extrudates, in
35 which a homogeneous, solid and free-flowing compound is

extruded under pressure and, after leaving the extrusion die, the strand formed is cut to the predetermined extru-
date size by means of a cutting unit, characterized in
that a self-regulating system of formulation constitu-
5 ents, which are pseudoplastic under the process condi-
tions, and dilatant formulation constituents is used in
the compound to be extruded, so that the specific energy
value does not increase significantly in the event of an
increase in throughput.

10 For the reasons mentioned above, the specific energy
required for extrusion should be as low as possible.
Accordingly, a maximum value of 120 kJ/kg represents a
preferred upper limit for the specific energy. The
specific energy value should not increase significantly
15 in the event of an increase in throughput. This means
that, in a given system, the specific energy value should
preferably not increase by more than 10%, based on the
initial value, in the event of an increase in throughput
of at least 10%. Preferably, the pressure and hence the
20 specific energy value should remain substantially con-
stant in the event of an increase in throughput or should
not decrease to such an extent that the plasticized
strand softens too much to be cuttable. For a given
system, therefore, the deviation in the specific energy
25 in the event of an increase in throughput in a given
system of at least 10%, preferably 10 to 50% and, more
preferably, up to 40% should be no more than $\pm 10\%$,
preferably no more than $\pm 5\%$ and, more preferably, no
more than $\pm 3\%$, based on the initial value.

30 However, it may be necessary in the event of an
increase in throughput to change over to another extruder
system, for example one in which the tools function in a
different manner. Irrespective of the formulation, this
may result either in an increase or even a reduction in
35 the specific energy, although the magnitude of the change

cannot be expressed in percent. In this case, too, the specific energy should preferably not increase beyond a value of 120 kJ/kg or, more particularly, beyond a value of 100 kJ/kg. The lower limit to the specific energy is again determined by the cuttability of the strand in dependence upon that of the extruder system.

Preferred throughputs are in the range from 400 to 10,000 kg/h. Smaller throughputs than this are uneconomical so far as industrial production is concerned. Throughputs of 600 to 7,000 kg/h are particularly preferred.

Although the invention uses the teaching published in International patent application WO-A-91/02047 to a large extent, it starts out from a different situation and addresses a wider problem.

The extrusion process according to WO-A-91/02047 is designed in such a way that widely variable formulations of solid and liquid constituents can be extruded under certain process conditions. The formulations are said to soften under the effect of the high pressure applied to just such an extent that, after leaving the extrusion dies, they harden again spontaneously to the point where they can be cut. Accordingly, a particularly significant feature lies in the plasticizers and/or lubricants and in the choice and quantity of plasticizers and/or lubricants used to ensure extrudability.

Now, the feature that dilatant constituents have to be present in the compounds is new in relation to WO-A-91/02047. In addition, it has been found that not only the pseudoplastic plasticizers and/or lubricants, but also the dilatant constituents represent the fixed point for the mixture to be extruded around which the formulation and, in particular, the pseudoplastic constituents can be varied within wide limits and also selectively, i.e. in accordance with performance-related requirements.

Most ingredients of detergents and cleaning compositions show pseudoplastic behavior. Dilatant behavior is more the exception. Preferred dilatant constituents are zeolite and/or sand, zeolite being particularly preferred for the production of detergents, whereas particularly preferred pseudoplastic constituents are surfactants and/or polymeric polycarboxylates. The zeolite preferably used is a finely crystalline, synthetic zeolite containing bound water, more particularly detergent-quality zeolite NaA. However, zeolite NaX and mixtures of NaA and NaX are also suitable. The zeolite may be used in the form of a spray-dried powder or even as an undried, stabilized suspension still moist from its production. Suitable solid zeolites have a mean particle size of less than 10 μm (volume distribution, as measured by the Coulter Counter method) and preferably contain 20 to 22% by weight of bound water. Where the zeolite is used in the form of a suspension, the suspension may contain small additions of nonionic surfactants as stabilizers, for example 1 to 3% by weight, based on zeolite, of ethoxylated C_{12-18} fatty alcohols containing 2 to 5 ethylene oxide groups or ethoxylated isotridecanols.

The extrusion process is preferably carried out under pressures of up to 260 bar and, more particularly, under pressures of 25 to 200 bar. It has meanwhile been found in production-scale tests that the lower pressure of at least 25 bar disclosed in International patent applications WO-A-91/02047 and WO-A-93/02176 is not an absolutely fixed limit and may even assume a lower value, depending on the type of extruder and the throughput of, for example, around 7,000 kg/h or higher. At throughputs as high as these, equipment-related parameters, which were not foreseeable at lower throughputs, for example between 600 and 2,000 kg/h, would appear to play a considerable part. It has now been found that the pressure

and hence the specific energy do not undergo any significant changes in the event of an increase in throughput in a defined system providing a self-regulating system of dilatant and pseudoplastic constituents is used in the compound to be extruded. The production of these self-regulating systems is based on the type and quantity of the dilatant constituents. Zeolite, preferably zeolite NaA, optionally in combination with zeolite NaX, more particularly zeolite NaA of detergent quality, is preferably used in quantities of 10 to 60% by weight, advantageously in quantities of 15 to 55% by weight and more particularly in quantities of 18 to 50% by weight, expressed as water-free active substance and based on the final granules. The percentage of pseudoplastic constituents is then adjusted in such a way that the difference between the microscopically occurring increase in pressure (produced by the increase in throughput and the behavior of the dilatant constituents) and the microscopically occurring reduction in pressure (produced by the softening of the pseudoplastic constituents) is small or almost nil so that, macroscopically, there is no change in the pressure to the extent that the specific energy would be significantly changed.

However, for a given formulation system in a given extruder system, the self-regulating system not only produces a substantially constant pressure, it also provides - according to another aspect of the invention - for a substantially constant temperature through the substantially constant specific energy because extruders have only a small heat-exchange area and the residence time of the plasticized compound in the extruder is relatively short. However, the extrusion process is preferably carried out at temperatures of 30 to 70°C and more preferably at temperatures of 35 to 65°C, so that heat-sensitive constituents, for example peroxy bleaching

agents, such as perborate, can be included in the extrusion process.

A detailed description of other suitable ingredients of the compound and of suitable and preferred plasticizers and/or lubricants can be found in WO-A-91/02047.

In one preferred embodiment of the invention, the compound is preferably delivered continuously to a twin-screw extruder with contra-rotating or co-rotating screws of which the housing and the extruder-granulation head can be heated to the predetermined extrusion temperature. Under the shear effect of the extruder screws, the compound is compressed under the pressures applied, plasticized; extruded in the form of fine strands through the multiple-bore extrusion die in the extruder head and, finally, the extrudate is size-reduced by means of a rotating blade, preferably to spherical or cylindrical granules. The bore diameter in the multiple-bore die and the length to which the strands are cut are adapted to the selected granule size. In this embodiment, it is possible to produce granules with a substantially uniformly predeterminable particle size, the absolute particle sizes being adaptable to the application envisaged. Particle diameters of up to at most 0.8 cm are generally preferred. Important embodiments provide for the production of uniform granules with diameters in the millimeter range, for example in the range from 0.5 to 5 mm and more particularly in the range from about 0.8 to 3 mm. In one important embodiment, the length-to-diameter ratio of the primary granules is from about 1:1 to about 3:1. In addition, the still plastic, moist primary granules are preferably subjected to another shaping step in which any edges present on the crude granules are rounded off so that spherical or at least substantially spherical granules can ultimately be obtained. If desired or necessary, small quantities of drying powders,

for example zeolite powder, such as zeolite NaA powder, fatty acid salts, such as calcium stearate, fine-particle silicas and mixtures thereof, may be introduced at this stage. This additional shaping step may be carried out in commercially available spheronizers, for example in spheronizers with a rotating bottom disk. The granules are then preferably subjected to a drying step, for example in a fluidized-bed dryer. In this drying step, extruded granules containing peroxy compounds as bleaching agents, for example perborate monohydrate, may be dried at feed-air temperatures of 80 to 150°C without any loss of active oxygen. The free water content of the dried granules is preferably up to about 3% by weight and more preferably between 0.1 and 1% by weight. The drying step may even be carried out immediately after extrusion of the primary granules and, hence, before the optional spheronizing step.

To achieve a high apparent density, the dried granules may optionally be dusted once more with fine-particle drying powders. Examples of such drying powders are, again, zeolite NaA powder and also precipitated or pyrogenic silica, for example of the type commercially available as Aerosil® or Sipernat® from Degussa AG, and fatty acid salts, such as calcium stearate. Highly concentrated, at least 90% by weight fatty alcohol sulfate powders which, for the most part, i.e. at least 90% by weight of which, consist of particles smaller than 100 µm in size may also be used with advantage in this regard. Mixtures of zeolite and fatty alcohol sulfate powder, zeolite and silica or zeolite and calcium stearate are particularly preferred.

The present invention also relates to solid detergents or cleaning compositions which are produced by the process according to the invention and which have an apparent density of, preferably, 600 to 1,200 g/l and,

more preferably, 750 to 1,000 g/l. Detergents produced by the process according to the invention which contain 10 to 45% by weight and preferably 15 to 40% by weight of surfactants are particularly preferred.

5 Suitable anionic surfactants are, for example, those of the sulfonate and sulfate type. Surfactants of the sulfonate type include alkyl benzene sulfonates (C_{9-15} alkyl), olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates, and disulfonates of the type
10 obtained, for example, from C_{12-18} monoolefins with a terminal and internal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Other suitable surfactants of the sulfonate type are dialkane sulfonates
15 obtained from C_{12-18} alkanes by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization or by bisulfite addition onto olefins and, in particular, the esters of α -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example the α -sulfonated methyl esters of hydrogenated
20 coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids. Salts of alkyl sulfosuccinic acid may also be used.

 Suitable surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, i.e. of fatty alcohols, for example
25 cocofatty alcohols, tallow fatty alcohols, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, palmityl or stearyl alcohol, or the C_{10-12} oxoalcohols and those of secondary alcohols with the same chain length. The sulfuric acid monoesters of alcohols ethoxylated with 1 to 6 moles of ethylene oxide,
30 such as 2-methyl-branched C_{9-11} alcohols containing an average of 3.5 moles of ethylene oxide, are also suitable, as are sulfated fatty acid monoglycerides.

 Soaps, for example soaps of natural or synthetic, preferably saturated fatty acids, may also be used. Soap
35 mixtures derived from natural fatty acids, for example

cocofatty acids, palm kernel fatty acids or tallow fatty acids, are particularly suitable. Soap mixtures of which 50 to 100% consist of saturated C₁₂₋₁₈ fatty acid soaps and 0 to 50% of oleic acid soaps are preferred.

5 The anionic surfactants may be present in the form of their sodium, potassium and ammonium salts and in the form of soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. The content of anionic surfac-
10 tants or anionic surfactant mixtures in the detergents according to the invention is preferably from 5 to 40% by weight and more preferably from 8 to 35% by weight. In a particularly advantageous embodiment, the sulfonate and/or sulfate content of the detergents is from 10 to 35% by weight and, more particularly, from 15 to 30% by
15 weight while the soap content is up to 8% by weight and, more particularly, from 0.5 to 5% by weight.

 The anionic surfactants may be used in solid form, for example in spray-dried or granulated form, or in liquid to paste-like form. Thus, the anionic surfactants
20 are preferably introduced into the process as plasticizers and/or lubricants and/or as a solid compound constituent in the form of a spray-dried, granulated or extruded compound.

 Preferred nonionic surfactants are liquid ethoxy-
25 lated, more particularly primary, alcohols preferably containing 9 to 18 carbon atoms and an average of 1 to 12 moles of ethylene oxide (EO) per mole of alcohol, in which the alcohol radical may be linear or 2-methyl-
30 branched or may contain linear and methyl-branched groups in the form of the mixtures typically present in oxoalcohol radicals. However, linear radicals of alcohols of native origin containing 12 to 18 carbon atoms, for example of cocoalcohol, tallow fatty alcohol or oleyl alcohol containing on average 2 to 8 EO, are particularly
35 preferred.

The content in the detergents of ethoxylated alcohols used as nonionic surfactants in accordance with the invention is preferably from 1 to 15% by weight and more preferably from 2 to 10% by weight.

5 The ratio by weight of anionic surfactant to ethoxylated fatty alcohols is preferably from 1:2 to 6:1 and more preferably from 1:1.2 to 6:1.

Other suitable nonionic surfactants are polyhydroxy fatty acid amides. These are known substances which may
10 normally be obtained by reductive amination of a reducing sugar with ammonia, an alkylamine or an alkanolamine and subsequent acylation with a fatty acid, a fatty acid alkyl ester or a fatty acid chloride. Processes for their production are described in US-A-1,985,424, US-A-
15 2,016,962 and US-A-2,703,798 and in International patent application WO-A-92/06984.

Alkyl glycosides corresponding to the general formula $R-O-(G)_x$, where R is a primary linear or 2-methyl-branched aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably
20 12 to 18 carbon atoms, G stands for a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms and the degree of oligomerization x is between 1 and 10, preferably between 1 and 2 and, more preferably, well below 1.4, may also be used as nonionic surfactants, for example in quantities
25 of 1 to 10% by weight.

Suitable builders are crystalline layer-form sodium silicates corresponding to the general formula $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer
30 silicates such as these are described, for example in European patent application EP-A-164 514. Preferred crystalline layer silicates are those in which M is sodium and x assumes a value of 2 or 3. Both β - and δ -
35 sodium disilicates $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ are particularly prefer-

red, β -sodium disilicate being obtainable, for example, by the process described in International patent application WO-A-91/08171. The crystalline layer silicates are preferably introduced into the process in quantities of 1 to 10% by weight and preferably in quantities of 2 to 8% by weight.

Other suitable builders, which may be used in particular as plasticizers and/or lubricants, are (co)-polymeric polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and, in particular, copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those of 50% to 10% of maleic acid. The relative molecular weight of the homopolymers is generally in the range from 1,000 to 100,000 while the relative molecular weight of the copolymers is in the range from 2,000 to 200,000 and preferably in the range from 50,000 to 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, but less preferred, compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, in which the acid makes up at least 50%. Biodegradable terpolymers are also particularly preferred. Other useful builders are polyacetal carboxylic acids, for example of the type described in US-A-4,144,226 and US-A-4,146,495, and the polymeric acids which are obtained by polymerization of acrolein and subsequent disproportionation with alkalis and which are made up of acrylic acid units and vinyl alcohol units or acrolein units. The (co)polymeric polycarboxylates are introduced into the process in solid form or in liquid form, i.e. in the form of an aqueous solution, preferably in the form of a 30 to 55% by weight aqueous solution. The content of (co)polymeric polycarboxylates in the detergents is preferably up to 10% by weight and more preferably from 2 to 8% by weight.

Suitable organic builders are, for example, polycarboxylic acids preferably used in the form of their sodium salts, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids and mixtures thereof and also nitrilotriacetate (NTA) providing its use is not ecologically questionable.

Other suitable ingredients of the detergents are water-soluble inorganic alkalizing agents, such as bicarbonates or carbonates, alkali metal carbonate, above all sodium carbonate, and amorphous silicates being particularly preferred. The alkalizing agents are preferably introduced into the process in solid form. However, the alkalizing agents may also be used at least partly in the form of an aqueous solution, for example in the form of a mixture of solid alkali metal carbonate and an alkali metal silicate solution. The sodium carbonate content of the detergents is preferably up to 20% by weight and, advantageously, from 5 to 15% by weight. Preferred alkali metal silicates have a molar ratio of M_2O to SiO_2 of 1:1.9 to 1:4.5 and, more preferably, from 1:2 to 1:3.3, M standing for sodium or potassium, and are used in quantities of 0.5 to 15% by weight, preferably in quantities of 1 to 12% by weight and more preferably in quantities of 1 to 10% by weight, based on the final granules.

Other detergent ingredients include redeposition inhibitors (soil suspending agents), foam inhibitors, bleaching agents and bleach activators, optical brighteners, enzymes, fabric softeners, dyes and fragrances and also neutral salts.

Among the compounds yielding H_2O_2 in water which serve as bleaching agents, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are of particular importance. Other useful bleaching agents are, for example, peroxy carbonate, peroxy pyrophosphates, citrate

perhydrates and H_2O_2 -yielding peracidic salts or peracids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid or diperdodecanedioic acid. The content of bleaching agents in the detergents is preferably from 5 to 25% by weight and more preferably from 10 to 20% by weight, perborate monohydrate advantageously being used.

To achieve an improved bleaching effect where washing is carried out at temperatures of 60°C or lower, bleach activators may be incorporated in the preparations. Examples of suitable bleach activators are N-acyl or O-acyl compounds which form organic peracids with H_2O_2 , preferably N,N'-tetraacetylated diamines, such as N,N,N',N'-tetraacetyl ethylene diamine, also carboxylic anhydrides and esters of polyols, such as glucose penta-acetate. The content of bleach activator in the bleach-containing detergents is in the usual range, preferably from 1 to 10% by weight and more preferably from 3 to 8% by weight.

The function of redeposition inhibitors is to keep the soil separated from the fibers suspended in the liquor and thus to prevent discoloration. Suitable redeposition inhibitors are water-soluble, generally organic colloids, such as for example the water-soluble salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble starch preparations and other starch products than those mentioned above, for example degraded starch, aldehyde starches etc., may also be used. Polyvinyl pyrrolidone is also suitable. Carboxymethyl cellulose (Na salt), methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose and mixtures thereof, and also polyvinyl pyr-

rolidone are preferably used, more particularly in quantities of 0.5 to 5% by weight, based on the detergent.

The foaming capacity of the surfactants can be increased or reduced by combining suitable surfactants.

5 A reduction can also be achieved by additions of non-surface-active organic substances. In many cases, a reduced foaming capacity, which is desirable for machine washing, can be achieved by combining surfactants of various types, for example sulfates and/or sulfonates

10 with nonionic surfactants and/or with soaps. In the case of soaps, the foam-suppressing effect increases with the degree of saturation and the C number of the fatty acid ester. Accordingly, suitable foam-inhibiting soaps are soaps of natural and synthetic origin which have a high

15 percentage content of C_{18-24} fatty acids. Suitable non-surface-active foam inhibitors are organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica, paraffins, waxes, microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanized silica or bis-stearyl

20 ethylene diamide. Mixtures of various foam inhibitors, for example mixtures of silicones and paraffins or waxes, may also be used with advantage. The foam inhibitors are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible support or are incorporated in the plasticizer and/or lubricant.

25

The detergents may contain derivatives of diamino-stilbene disulfonic acid or alkali metal salts thereof as optical brighteners. Suitable optical brighteners are, for example, salts of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-

30 1,3,5-triazin-6-ylamino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar structure containing a diethanol-amino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group instead of the morpholino group. Brighteners of the substituted 4,4'-distyryl diphenyl type, for example the compound 4,4'-bis-(4-chloro-

35

3-sulfostryl)-diphenyl, may also be present. Mixtures of the brighteners mentioned above may also be used.

In another preferred embodiment of the invention, uniformly white granules are obtained when, in addition to the usual optical brighteners in the usual quantities, for example from 0.1 to 0.5% by weight and preferably around 0.1 to 0.3% by weight, the detergents also contain small quantities, for example 10^{-6} to 10^{-3} % by weight and preferably around 10^{-5} % by weight, of a blue dye. A particularly preferred dye is Tinolux® (a product of Ciba-Geigy).

Suitable enzymes are those from the class of proteases, lipases, cellulases and amylases or mixtures thereof. Enzymes obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus*, are particularly suitable. Proteases of the subtilisin type, more particularly proteases obtained from *Bacillus lentus*, are preferably used. The enzymes may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature decomposition.

Suitable stabilizers, especially for per compounds and enzymes, are the salts of polyphosphonic acids, more particularly 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP).

The detergents may also contain constituents which improve the solubility of the compacted granules. Constituents such as these and their introduction into the compound to be extruded are described, for example, in International patent application WO-A-93/02176 and earlier German patent application P 42 03 031.5. Preferred constituents which improve the solubility of the granules are, in particular, fatty alcohols containing 20 to 80 moles of ethylene oxide per mole of fatty alcohol, for example tallow fatty alcohol containing 30 EO and

tallow fatty alcohol containing 40 EO, and polyethylene glycols with a relative molecular weight of 200 to 2,000.

The detergents and cleaning compositions may be produced entirely from extrudates containing the ingredients mentioned above. However, the detergents may also be obtained from a mixture of several different granules of which the extrudates according to the invention form the principal component. For example, the bleach activator, the enzymes and dyes and fragrances may be subsequently incorporated in the extrudates. It is preferred in this regard to use the bleach activator and the enzymes in compacted granular form, for example as separately produced extrudates which are obtained by means of a kneader of the construction described above or in a pellet press.

Examples

A homogeneous, solid and free-flowing compound containing anionic surfactants (C_{9-13} alkyl benzene sulfonate and C_{16-18} fatty alcohol sulfate in a ratio by weight of 2:1), C_{12-18} fatty alcohol · 5 EO, zeolite, perborate monohydrate, sodium carbonate, Sokalan® CP5 (copolymer of acrylic acid and maleic acid, a product of BASF), amorphous sodium silicate ($Na_2O:SiO_2$ 1:3.0) and polyethylene glycol with a relative molecular weight of 400 was extruded in a Werner & Pfleiderer C120 twin-screw extruder (with co-rotating screws) at throughputs of 600 kg/h, 700 kg/h and 800 kg/h and under a pressure of 170 bar. The same compound was then extruded in a Lihotzky type 2000 twin-screw extruder (with contra-rotating screws) at a throughput of 2,000 kg/h and under a pressure of 32 bar. The temperature of the compound to be extruded before it left the extrusion die was 60 to 62°C. The corresponding specific energy values are shown in the following Table. The extrudates were then dried in a

fluidized-bed dryer. Extrudates containing 23% by weight of anionic surfactants, 2.7% by weight of nonionic surfactant, 19% by weight of zeolite (expressed as anhydrous active substance), 18% by weight of perborate monohydrate, 12.5% by weight of sodium carbonate, 6.0% by weight of Sokalan® CP5, 2.2% by weight of amorphous sodium silicate, 2.2% by weight of polyethylene glycol and 11.0% by weight of water were obtained. The remainder consisted salts emanating from the starting materials. The differences in the specific energy values for throughputs of 600 to 800 kg/h in the same extruder system were less than 1.5%, based on the starting value of 600 kg/h. The relatively large difference in the specific energy value at a throughput of 2,000 kg/h is attributable to the changeover to another extruder system. The apparent densities of the products were between 840 and 880 g/l.

	Throughput in kg/h	Power in kW (kJ s^{-1})	Specific energy in kJ/kg
20	600	14.49	86.94
	700	17.07	87.80
	800	19.08	85.86
25	2000	39.75	71.55

CLAIMS

1. ~~A process for the production of washing- or clean-~~
ing-active high-density extrudates, in which a homogene-
ous, solid and free-flowing compound is extruded under
5 pressure and, after leaving the extrusion die, the strand
formed is cut to the predetermined granule size by means
of a cutting unit, characterized in that a self-regula-
ting system of formulation constituents, which are
pseudoplastic under the process conditions, and dilatant
10 formulation constituents is used in the compound to be
extruded, so that the specific energy value does not
increase significantly in the event of an increase in
throughput.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in
15 that the specific energy value is at most 120 kJ/kg and
the deviation in the specific energy value in the event
of an increase in throughput of at least 10%, preferably
10 to 50% and, more preferably, up to 40% in a given
system is no more than $\pm 10\%$, preferably no more than \pm
20 5% and, more preferably, no more than $\pm 3\%$, based on the
starting value.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized
in that the specific energy value does not exceed 100
kJ/kg.
- 25 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3,
characterized in that the throughput is in the range from
400 to 10,000 kg/h and preferably in the range from 600
to 7,000 kg/h.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4,
30 characterized in that the extrusion process is carried
out under pressures of up to 260 bar and preferably under
a pressure of 25 to 200 bar.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5,
characterized in that zeolite and/or sand, more particu-
35 larly zeolite NaA for the production of detergents,

is/are used as dilatant constituent(s) in the compound to be extruded.

7. A process as claimed in claim 6, characterized in that zeolite is used in quantities of 10 to 60% by weight, preferably in quantities of 15 to 55% by weight and more preferably in quantities of 18 to 50% by weight, expressed as anhydrous active substance and based on the final granules.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that extrusion is carried out at a temperature of 30 to 70°C and preferably at a temperature of 35 to 65°C.

9. An extrudate produced by the process claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it contains 10 to 45% by weight and preferably 15 to 40% by weight of surfactants, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 20% by weight of peroxy bleaching agents and 15 to 60% by weight, preferably 18 to 55% by weight and more preferably 20 to 50% by weight, expressed as anhydrous active substance, of zeolite.

10. An extrudate as claimed in claim 9, characterized in that it contains 5 to 40% by weight and preferably 8 to 35% by weight of anionic surfactants and 1 to 15% by weight and preferably 2 to 10% by weight of ethoxylated fatty alcohols, the ratio by weight of anionic surfactant to ethoxylated fatty alcohol being 1:2 to 6:1 and more particularly 1:1.2 to 6:1, and optionally other nonionic surfactants of the polyhydroxy fatty acid amide and/or alkyl glycoside type.

11. An extrudate as claimed in claim 9 or 10, characterized in that it contains constituents which improve the solubility of the compacted granules, preferably fatty alcohols containing 20 to 80 moles of ethylene oxide per mole of fatty alcohol, more particularly tallow fatty alcohol containing 30 EO or tallow fatty alcohol

containing 40 EO, and/or polyethylene glycols with a relative molecular weight of 200 to 2,000.

12. An extrudate as claimed in any of claims 9 to 11, characterized in that it has an apparent density of 600
5 to 1,200 g/l and preferably 750 to 1,000 g/l.

New claims

1. ~~A process for the production of washing- or clean-~~
ing-active high-density extrudates, in which a homogene-
ous, solid and free-flowing compound is extruded under
5 pressure and, after leaving the extrusion die, the strand
formed is cut to the predetermined granule size by means
of a cutting unit, characterized in that a self-regula-
ting system of formulation constituents, which are
pseudoplastic under the process conditions, and dilatant
10 formulation constituents is used in the compound to be
extruded, so that the specific energy value is at most
120 kJ/kg and the deviation in the specific energy value
in the event of an increase in throughput of at least 10%
in a given system is no more than $\pm 10\%$, based on the
15 initial value.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in
that the deviation in the specific energy value in the
event of an increase in throughput of 10 to 50% and
preferably up to 40% in a given system is no more than \pm
20 5% and preferably no more than $\pm 3\%$, based on the start-
ing value.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized
in that the specific energy value does not exceed 100
kJ/kg.
- 25 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3,
characterized in that the throughput is in the range from
400 to 10,000 kg/h and preferably in the range from 600
to 7,000 kg/h.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4,
30 characterized in that the extrusion process is carried
out under pressures of up to 260 bar and preferably under
a pressure of 25 to 200 bar.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5,
characterized in that zeolite and/or sand, more particu-
35 larly zeolite NaA for the production of detergents,

is/are used as dilatant constituent(s) in the compound to be extruded.

7. A process as claimed in claim 6, characterized in that zeolite is used in quantities of 10 to 60% by weight, preferably in quantities of 15 to 55% by weight and more preferably in quantities of 18 to 50% by weight, expressed as anhydrous active substance and based on the final granules.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that extrusion is carried out at a temperature of 30 to 70°C and preferably at a temperature of 35 to 65°C.

9. A process claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that an extrudate containing 10 to 45% by weight and preferably 15 to 40% by weight of surfactants, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 20% by weight of peroxy bleaching agents and 15 to 60% by weight, preferably 18 to 55% by weight and more preferably 20 to 50% by weight, expressed as anhydrous active substance, of zeolite is produced.

10. A process as claimed in claim 9, characterized in that the extrudate contains 5 to 40% by weight and preferably 8 to 35% by weight of anionic surfactants and 1 to 15% by weight and preferably 2 to 10% by weight of ethoxylated fatty alcohols, the ratio by weight of anionic surfactant to ethoxylated fatty alcohol being 1:2 to 6:1 and more particularly 1:1.2 to 6:1, and optionally other nonionic surfactants of the polyhydroxy fatty acid amide and/or alkyl glycoside type.

11. A process as claimed in claim 9 or 10, characterized in that the extrudate contains constituents which improve the solubility of the compacted granules, preferably fatty alcohols containing 20 to 80 moles of ethylene oxide per mole of fatty alcohol, more particularly tallow fatty alcohol containing 30 EO or tallow fatty alcohol

containing 40 EO, and/or polyethylene glycols with a
relative molecular weight of 200 to 2,000.

12. A process as claimed in any of claims 9 to 11,
characterized in that the extrudate has an apparent
5 density of 600 to 1,200 g/l and preferably 750 to 1,000
g/l.